

## TRAITE D'COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)Date d'expédition (jour/mois/année)  
02 octobre 2000 (02.10.00)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RENOUS CHAN, Véronique  
Saint-Gobain Recherche  
39, quai Lucien Lefranc  
F-93300 Aubervilliers  
FRANCERéférence du dossier du déposant ou du mandataire  
VR2 99008PCT

## NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale no  
PCT/FR00/00239Date du dépôt international (jour/mois/année)  
02 février 2000 (02.02.00)

## 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

 le déposant     l'inventeur     le mandataire     le représentant commun

## Nom et adresse

SAINT-GOBAIN VITRAGE  
18, avenue d'Alsace  
F-92400 Courbevoie  
FRANCE

## Nationalité (nom de l'Etat)

FR

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

## 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

 la personne     le nom     l'adresse     la nationalité     le domicile

## Nom et adresse

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
18, avenue d'Alsace  
F-92400 Courbevoie  
FRANCE

## Nationalité (nom de l'Etat)

FR

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

## 3. Observations complémentaires, le cas échéant:

## 4. Une copie de cette notification a été envoyée:

 à l'office récepteur aux offices désignés concernés à l'administration chargée de la recherche internationale aux offices élus concernés à l'administration chargée de l'examen préliminaire international autre destinataire:Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Sean Taylor

no de téléphone (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/FR 00/00239A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C03B5/235 C03B3/00 C03B5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 812 809 A (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 17 December 1997 (1997-12-17) the whole document	1-3, 5, 13
X	WO 99 35099 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 15 July 1999 (1999-07-15) the whole document	1-5, 9, 13
X	FR 2 774 085 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 30 July 1999 (1999-07-30) the whole document	1-5, 13
A	US 3 266 789 A (HENRY) 16 August 1966 (1966-08-16) the whole document	1, 10, 11, 13

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

19 April 2000

27/04/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van den Bossche, W

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/FR 00/00239

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 812809	A	17-12-1997	BR	9703522 A	25-05-1999
			CA	2207509 A	11-12-1997
			CN	1169965 A	14-01-1998
			JP	10114529 A	06-05-1998
			US	5922097 A	13-07-1999
WO 9935099	A	15-07-1999	FR	2773555 A	16-07-1999
			FR	2775683 A	10-09-1999
			EP	0966408 A	29-12-1999
			EP	0966406 A	29-12-1999
			FR	2773556 A	16-07-1999
			WO	9935100 A	15-07-1999
FR 2774085	A	30-07-1999	AU	2061699 A	09-08-1999
			EP	0970021 A	12-01-2000
			WO	9937591 A	29-07-1999
US 3266789	A	16-08-1966	CH	377489 A	
			DE	1206553 B	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>VR2 99008PCT</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b>	voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/00239</b>	Date du dépôt international ( <i>jour/mois/année</i> ) <b>02/02/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) ( <i>jour/mois/année</i> )) <b>02/02/1999</b>
Déposant <b>SAINT-GOBAIN VITRAGE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. **Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
  - la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
  - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
  - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
  - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
  - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.  Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.  Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1

Aucune des figures n'est à publier.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No

FR/FR 00/00239

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 C03B5/235 C03B3/00 C03B5/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 812 809 A (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 17 décembre 1997 (1997-12-17) le document en entier ----	1-3, 5, 13
X	WO 99 35099 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 15 juillet 1999 (1999-07-15) le document en entier ----	1-5, 9, 13
X	FR 2 774 085 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 30 juillet 1999 (1999-07-30) le document en entier ----	1-5, 13
A	US 3 266 789 A (HENRY) 16 août 1966 (1966-08-16) le document en entier -----	1, 10, 11, 13

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van den Bossche, W

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 812809	A 17-12-1997	BR 9703522 A		25-05-1999
		CA 2207509 A		11-12-1997
		CN 1169965 A		14-01-1998
		JP 10114529 A		06-05-1998
		US 5922097 A		13-07-1999
-----	-----	-----	-----	-----
WO 9935099	A 15-07-1999	FR 2773555 A		16-07-1999
		FR 2775683 A		10-09-1999
		EP 0966408 A		29-12-1999
		EP 0966406 A		29-12-1999
		FR 2773556 A		16-07-1999
		WO 9935100 A		15-07-1999
-----	-----	-----	-----	-----
FR 2774085	A 30-07-1999	AU 2061699 A		09-08-1999
		EP 0970021 A		12-01-2000
		WO 9937591 A		29-07-1999
-----	-----	-----	-----	-----
US 3266789	A 16-08-1966	CH 377489 A		
		DE 1206553 B		
-----	-----	-----	-----	-----

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :	A1	(11) Numéro de publication internationale:	<b>WO 00/46161</b>
C03B 5/235, 3/00, 5/04		(43) Date de publication internationale:	10 août 2000 (10.08.00)

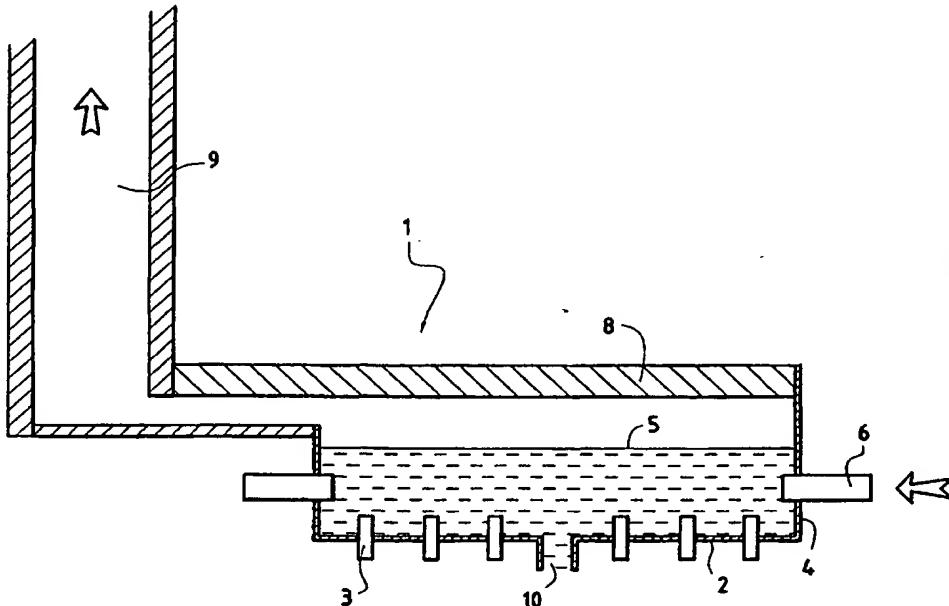
(21) Numéro de la demande internationale:	PCT/FR00/00239	(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international:	2 février 2000 (02.02.00)	
(30) Données relatives à la priorité:		
99/01406	5 février 1999 (05.02.99)	FR
99/16297	22 décembre 1999 (22.12.99)	FR
PCT/FR00/00091	18 janvier 2000 (18.01.00)	FR
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):	SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).	
(72) Inventeur; et		
(75) Inventeur/Déposant (US seulement):	JEANVOINE, Pierre [FR/FR]; 23, rue de Chambourcy, F-78300 Poissy (FR).	
(74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		

(54) Title: METHOD FOR PREPARING RAW MATERIALS FOR GLASS-MAKING

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE

## (57) Abstract

The invention concerns a method for making compounds based on silicate(s) of alkaline such as Na, K and/or of alkaline-earth such as MgO, CaO and/or of rare earths such as Ce, optionally in the form of mixed silicates combining those, by converting silica and halides, in particular chloride(s), or sulphates or nitrates of said alkalis and/or said rare earths and/or said alkaline-earths, such as NaCl, KCl, CeCl<sub>4</sub>. The thermal input required for the conversion is supplied, at least partly, by an immersed burner or burners. The invention also concerns an implementing device and the use thereof.



## (57) Abrégé

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de composés à base de silicate(s) d'alcalins tels que Na, K et/ou d'alcalino-terreux tels que MgO, CaO et/ou de terres rares telles que Ce, éventuellement sous forme de silicates mixtes associant ceux-ci, par conversion de silice et d'halogénures, notamment de chlorure(s), ou des sulfates ou nitrates desdits alcalins et/ou desdites terres rares et/ou desdits alcalinoterreux, tels que NaCl, KCl, CeCl<sub>4</sub>. L'apport thermique nécessaire à la conversion est fourni, au moins pour partie, par un (des) brûleur(s) immergé(s). L'invention a également pour objet son dispositif de mise en oeuvre et son utilisation.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

## PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIES PREMIERES POUR LA FABRICATION DE VERRE

10

L'invention concerne un procédé de préparation de certaines des  
15 matières que l'on peut utiliser pour fabriquer du verre.

Dans le contexte de la présente invention, on comprend par  
"matières premières" tous les matériaux, matières vitrifiables, minéraux  
naturels ou produits synthétisés, matériaux issus de recyclage du type  
calcin etc..., qui peuvent entrer dans la composition venant alimenter  
20 un four verrier. De même, on comprend par "verre" le verre au sens  
large, c'est-à-dire englobant tout matériau à matrice vitreuse,  
vitrocéramique ou céramique. Le terme de "fabrication" comprend  
l'étape de fusion indispensable des matières premières et  
éventuellement toutes les étapes ultérieures/complémentaires visant à  
25 affiner/conditionner le verre en fusion en vue de sa mise en forme  
définitive, notamment sous forme de verre plat (vitrages), de verre creux  
(flacons, bouteilles), de verre sous forme de laine minérale (verre ou  
roche) utilisée pour ses propriétés d'isolation thermique ou phonique ou  
même éventuellement de verre sous forme de fils dits textile utilisés  
30 dans le renforcement.

L'invention s'intéresse tout particulièrement aux matières  
premières nécessaires pour fabriquer les verres ayant une teneur

significative en alcalins, notamment en sodium, par exemple les verres de type silico-sodo-calcique utilisés pour faire du verre plat. La matière première actuellement la plus fréquemment utilisée pour apporter le sodium est le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , choix qui n'est pas dénué d'inconvénients. En effet, d'une part ce composé n'apporte que le sodium comme élément constitutif du verre, toute la partie carbonée se décomposant sous forme de dégagements de  $\text{CO}_2$  lors de la fusion. D'autre part, il s'agit d'une matière première onéreuse, comparativement aux autres, car c'est un produit de synthèse, obtenu par le procédé Solvay à partir de chlorure de sodium et de calcaire, procédé imposant un certain nombre d'étapes de fabrication et assez peu économique en énergie.

C'est la raison pour laquelle différentes solutions ont déjà été proposées pour utiliser comme source de sodium non pas un carbonate mais un silicate, éventuellement sous forme d'un silicate mixte d'alcalins (Na) et d'alcalino-terreux (Ca) que l'on prépare préalablement. L'utilisation de ce type de produit intermédiaire a l'avantage d'apporter conjointement plusieurs des constituants du verre, et de supprimer la phase de décarbonatation. Elle permet également d'accélérer la fusion des matières premières dans leur ensemble, et de favoriser leur homogénéisation en cours de fusion, comme cela est indiqué, par exemple, dans les brevets FR-1 211 098 et FR-1 469 109. Cependant, cette voie pose le problème de la fabrication de ce silicate et ne propose pas de mode de synthèse pleinement satisfaisant.

L'invention a alors pour but la mise au point d'un nouveau procédé de fabrication de ce type de silicate, qui soit notamment apte à assurer une production industrielle avec une fiabilité, un rendement et un coût acceptables.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de fabrication de composés à base de silicates d'alcalins tels que Na, K et/ou à base d'alcalino-terreux tels que Mg ou Ca, et/ou à base de terres rares comme le cérium Ce, éventuellement sous forme de silicates mixtes

associant au moins deux éléments parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, notamment des silicates associant aux alcalins des alcalino-terreux et/ou des terres rares. Ce procédé consiste à synthétiser ces composés par conversion de silice et d'halogénure(s),

5 notamment de chlorure(s), desdits alcalins et/ou desdits alcalino-terreux et/ou desdites terres rares, du type NaCl, KCl ou CeCl<sub>4</sub> (et éventuellement des halogénures, notamment des chlorures d'alcalino-terreux, dans le cas des silicates en contenant), l'apport thermique nécessaire à cette conversion étant fourni, au moins pour partie, par un

10 (des) brûleur(s) immergé(s).

Toujours dans le cadre de l'invention, on peut remplacer tout ou partie des halogénures comme source d'alcalins/alcalino-terreux/terres rares par des sulfates ou même des nitrates. Il peut ainsi s'agir de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dans le contexte de l'invention, ces

15 différents produits de départ (halogénures, nitrates, sulfates) sont donc à considérer comme équivalents et interchangeables.

On comprend ici sous le terme de "silice" tout composé contenant majoritairement de la silice (oxyde de silicium) SiO<sub>2</sub>, même s'il peut également contenir d'autres éléments, d'autres composés

20 minoritaires, ce qui est tout particulièrement le cas lorsqu'on utilise des matériaux naturels du type sable.

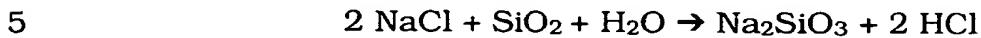
On comprend ici par "brûleurs immergés", des brûleurs configurés de manière à ce que les "flammes" qu'ils génèrent ou les gaz de combustion issus de ces flammes se développent dans le réacteur où

25 s'opère la conversion, au sein même de la masse des matières en cours de transformation. Généralement, ils se trouvent disposés de façon à affleurer ou à dépasser légèrement des parois latérales ou de la sole du réacteur utilisé (on parle ici de flammes, même s'il ne s'agit pas à proprement parlé des mêmes "flammes" que celles produites par des

30 brûleurs aériens, pour plus de simplicité).

L'invention a ainsi trouvé une solution technologique particulièrement judicieuse pour parvenir à exploiter industriellement

une transformation chimique déjà proposée par Gay-Lussac et Thénard, à savoir la conversion directe de NaCl en soude, faisant intervenir la réaction de NaCl avec de la silice à haute température en présence d'eau selon la réaction suivante :



le principe consistant à extraire la soude par formation du silicate, l'équilibre étant déplacé constamment dans le sens de la décomposition du NaCl parce que les deux phases ne sont pas miscibles.

(dans le cas où l'on utilise du sulfate de sodium plutôt que du chlorure 10 de sodium, la réaction est la suivante :



Il se forme en fait d'abord du SO<sub>3</sub>, qui se transforme en acide sulfurique sous l'effet de la température et de l'eau de combustion du brûleur immergé).

15                 Cette réaction posait jusqu'ici des problèmes de mise en œuvre considérables, liés à des difficultés pour réaliser un mélange intime des réactifs, et pour assurer leur renouvellement en cours de fabrication, liés également à des difficultés pour évacuer HCl (ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sans qu'il réagisse à nouveau sur le silicate formé, pour extraire le silicate et pour 20 parvenir à apporter l'énergie thermique suffisante.

Utiliser des brûleurs immergés pour apporter cette énergie thermique résout en même temps la plupart de ces difficultés.

En effet, avoir recours à un chauffage par des brûleurs immergés 25 avait déjà été proposé pour assurer la fusion de matières vitrifiables pour faire du verre. On pourra par exemple se reporter aux brevets US-3 627 504, US-3 260 587 ou US-4 539 034. Mais y avoir recours dans le contexte précis de l'invention, à savoir la synthèse de silicates à partir de sels, est extrêmement avantageux :

30                 → ce mode de combustion génère en effet de l'eau, eau qui, on l'on vu plus haut, est indispensable à la conversion voulue. Grâce aux brûleurs immergés, on peut ainsi fabriquer *in situ* l'eau nécessaire à la conversion, au moins en partie (même si, dans certains cas, un apport

en eau complémentaire peut être nécessaire). On est aussi sûr d'introduire l'eau au sein même des autres produits de départ, à savoir la silice et le(s) sel(s) (on désignera par souci de concision sous le terme de "sels" tous les halogénures de type chlorures d'alcalins, de terres rares, et d'alcalino-terreux éventuellement, utilisés comme réactifs de départ), ce qui est bien sûr propice à favoriser la réaction,

→ par ailleurs, la combustion des brûleurs immergés provoque au sein des matières en cours de réaction de fortes turbulences, de forts mouvements de convection autour de chacune(s) des "flamme(s)" et/ou de chacun des jets de gaz provenant de chacun des brûleurs. De fait, elle va donc assurer, au moins pour partie, un fort brassage entre les réactifs, brassage nécessaire pour garantir un mélange intime entre les différents réactifs, tout particulièrement ceux introduits sous forme solide (pulvérulente) comme la silice et le(s) sel(s).

15 → les brûleurs immergés sont aussi particulièrement intéressants sur le plan strictement thermique, car ils apportent la chaleur directement là où elle est nécessaire, à savoir dans la masse des produits en cours de réaction, en minimisant donc toute déperdition d'énergie, et parce qu'ils sont suffisamment puissants, efficaces pour que les réactifs puissent atteindre les températures relativement élevées nécessaires à leur fusion/à leur conversion, à savoir des températures d'au moins 1000°C, notamment de l'ordre de 1200°C,

20 → ils sont en outre un mode de chauffage particulièrement respectueux de l'environnement, en réduisant au minimum toute éventuelle émission de gaz de type NO<sub>x</sub> notamment.

On peut donc conclure que l'efficacité de ces brûleurs à tous les niveaux (qualité du mélange, excellent transfert thermique, un des réactifs généré *in situ*) fait que la conversion est grandement favorisée, et cela sans qu'il y ait nécessairement besoin d'atteindre des températures extrêmement élevées.

Le comburant choisi pour alimenter le(s) brûleur(s) immergé(s) peut être simplement de l'air. De préférence, on priviliege cependant un

## 6

comburant sous forme d'air enrichi en oxygène, et même sous forme substantiellement d'oxygène seul. Une forte concentration en oxygène est avantageuse pour différentes raisons : on diminue ainsi le volume des fumées de combustion, ce qui est favorable sur le plan énergétique  
5 et évite tout risque de fluidisation excessive des matières en cours de réaction pouvant provoquer des projections sur les superstructures, la voûte du réacteur où s'opère la conversion. En outre, les "flammes" obtenues sont plus courtes, plus émissives, ce qui permet un transfert plus rapide de leur énergie aux matières en cours de fusion /  
10 conversion.

En ce qui concerne le choix du combustible pour le(s) brûleur(s) immergé(s), deux voies sont possibles, alternatives ou cumulatives :  
→ on peut choisir un combustible liquide du type fioul, ou gazeux du type gaz naturel (majoritairement du méthane), propane, hydrogène.  
15 → on peut aussi utiliser un combustible sous forme solide contenant du carbone, par exemple du charbon ou tout matériau contenant des polymères hydrocarbonés, éventuellement chlorés.

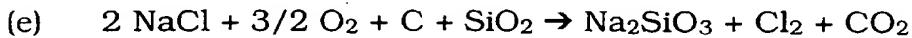
Les choix faits pour le comburant et le combustible des brûleurs immergés influent sur la nature des produits obtenus, mis à part les silicates. Ainsi, quand les brûleurs sont alimentés en oxygène et en gaz naturel, on a schématiquement les deux réactions suivantes qui se produisent : (en partant du cas de figure le plus simple où l'on veut faire du silicate de Na à partir de NaCl, mais on peut le transposer à tous les autres cas, où il s'agit de faire des silicates de K, de Ce, 20 contenant Ca ou Mg, etc...) :

- (a)  $2 \text{NaCl} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{HCl}$
- (b)  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

On peut regrouper ces deux réactions en une seule :

25 (c)  $4 \text{NaCl} + 2 \text{SiO}_2 + \text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4 \text{HCl} + \text{CO}_2$   
Quand on utilise un combustible de l'hydrogène plutôt que du gaz naturel, on n'a plus d'émission de CO<sub>2</sub>, la réaction globale s'écrit :  
(d)  $4 \text{NaCl} + 2 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4 \text{HCl}$

Quand on utilise un combustible sous forme solide, contenant du carbone, avec toujours un comburant sous forme d'oxygène, la réaction suivante s'écrit :



5 Cette fois, on ne produit donc plus du HCl, mais du chlore Cl<sub>2</sub> comme sous-produits de la conversion.

Il est donc clair de ces différentes réactions-bilans que la conversion envisagée par l'invention génère également des dérivés halogénés, tout particulièrement des dérivés chlorés valorisables comme

10 HCl ou Cl<sub>2</sub> que l'on retrouve dans les fumées de combustion. Deux voies d'utilisation sont possibles :

→ l'une consiste à les retraiter comme des effluents. On peut ainsi neutraliser HCl avec du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>, ce qui revient à fabriquer du CaCl<sub>2</sub>, éventuellement valorisable (pour le déneigement des routes par exemple),

→ l'autre voie consiste à considérer la conversion selon l'invention comme un moyen de fabriquer de manière industrielle HCl ou Cl<sub>2</sub> (ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), produits chimiques de base largement utilisés dans l'industrie chimique. (On peut notamment substituer le HCl ou le Cl<sub>2</sub> fabriqué

20 selon l'invention au chlore obtenu par voie électrolytique qui est nécessaire à la fabrication de polymères chlorés du type PVC, polychlorure de vinyle). Dans ce cas, il faut alors les extraire des fumées et établir ainsi une filière de production industrielle de HCl ou de Cl<sub>2</sub>, par exemple en implantant le dispositif de mise en œuvre du procédé

25 selon l'invention directement dans un site de l'industrie chimique ayant besoin de ce type de produits chlorés. Valoriser ainsi les dérivés chlorés formés permet d'abaisser encore le coût des matières premières porteuses d'alcalins nécessaires à la fabrication du verre.

Un premier débouché pour les silicates fabriqués selon l'invention 30 concerne l'industrie verrière : ils peuvent se substituer, au moins pour partie, aux matières premières traditionnelles pourvoyeuses d'alcalins ou de terres rares, avec tout particulièrement en ce qui concerne le

sodium, une substitution au moins partielle du CaCO<sub>3</sub> par Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. On peut donc employer les silicates de l'invention pour alimenter un four verrier, et ceci notamment de deux façons différentes :

- la première façon consiste à traiter les silicates formés pour les 5 rendre compatibles avec une utilisation en tant que matières premières vitrifiables pour four verrier : il s'agit donc de les extraire du réacteur et généralement de les mettre "à froid" en phase solide pulvérulente, notamment par une étape de granulation selon des techniques connues de l'industrie verrière. On a donc une déconnexion complète entre le 10 processus de fabrication du silicate et le processus de fabrication du verre avec mise en forme appropriée, et stockage/transport éventuel du silicate formé avant qu'il n'alimente le four verrier,
- la seconde façon consiste à utiliser le(s) silicate(s) formé(s) selon l'invention "à chaud", c'est-à-dire à utiliser un procédé de fabrication 15 du verre incorporant une étape préalable de fabrication du silicate venant alimenter, encore en fusion, le four verrier. On peut ainsi fabriquer le silicate dans un réacteur connecté au four verrier, constituant un de ses compartiments "amont" par opposition à ses éventuels compartiments "aval" destinés à l'affinage/le 20 conditionnement du verre une fois fondu.

Dans ces deux cas de figure, le four verrier peut être de conception traditionnelle (par exemple four à fusion électrique par électrodes immergées, four à brûleurs aériens fonctionnant avec des régénérateurs latéraux, four à boucle, et tout type de four connu dans 25 l'industrie verrière incluant ainsi les fours à brûleurs immergés), avec éventuellement une conception et un mode de fonctionnement légèrement adaptés à un processus de fusion sans carbonate ou avec moins de carbonate que pour les fusions standards.

Il est à noter que certains silicates autres que le silicate de 30 sodium sont également très intéressants à fabriquer selon l'invention. Ainsi, l'invention permet de fabriquer du silicate de potassium à partir de KCl, ce qui est, économiquement au moins, très avantageux comme

matière première porteuse de Si et de K pour fabriquer des verres dits "à alcalins mixtes", c'est-à-dire contenant à la fois Na et K. Ces verres sont notamment utilisés pour faire des écrans tactiles, des verres d'écran de télévision, des verres pour écran plasma de visualisation 5 ("Plasma Display Panel" en anglais).

De même, l'invention permet de fabriquer de façon plus économique des verres spéciaux contenant des additifs pour lesquels les chlorures sont moins chers que les oxydes. C'est le cas des terres rares comme le cérium : la présence d'oxyde de cérium conférant des 10 propriétés anti-U.V. aux verres, et les terres rares de ce type rentrent aussi dans la composition de verres spéciaux à haut module élastique pour disque dur. L'invention permet ainsi d'avoir une matière première porteuse de Si et de Ce, le silicate de cérium, à un coût modéré.

Un autre avantage annexe de l'invention est que la silice 15 introduite au départ subit lors de la conversion en silicate une certaine déferrisation car le chlorure de fer est volatil : le verre produit à partir de ce silicate, en utilisant au moins une certaine quantité de ce silicate aura donc tendance à être plus clair qu'un verre n'utilisant pas du tout ce type de silicate. Cela est esthétiquement intéressant, et tend à 20 augmenter le facteur solaire du verre (dans une application "verre plat").

Un second débouché pour les silicates fabriqués selon l'invention (à part être utilisés comme matières premières pour four verrier), plus particulièrement le silicate de soude, concerne l'industrie des 25 détergents ; le silicate de soude  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  entrant fréquemment dans la composition des lessives/détergents.

Un troisième débouché pour les silicates (et éventuellement les dérivés chlorés) formés selon l'invention concerne la préparation de silices particulières, désignées communément sous le terme de "silices 30 précipitées" entrant par exemple dans la composition des bétons. On peut en effet opérer une attaque acide des silicates formés selon l'invention, avantageusement par l'acide chlorhydrique HCl qui a été

10

également formé par la conversion selon l'invention, de manière à faire précipiter de la silice sous forme de particules ayant une granulométrie particulière : la dimension des particules visée est généralement nanométrique (1 à 100 nm par exemple).

5        Le chlorure de sodium également formé lors de la précipitation de la silice peut avantageusement être recyclé, en servant à nouveau de matière première pour la fabrication de silicate selon l'invention tout particulièrement. Il s'agit ici d'un prolongement de l'invention, où, partant d'une silice particulaire de " grosse " granulométrie (de l'ordre 10 du micron ou plus gros par exemple), on obtient à nouveau de la silice particulaire mais de dimension de particule bien inférieure, ce contrôle et cette dimension particulière ouvrant la voie à des utilisations très variées dans des matériaux utilisés dans l'industrie.

Pour ce troisième débouché plus particulièrement, il est 15 intéressant de choisir plutôt un sulfate alcalin qu'un chlorure : on récupère non pas HCl mais H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, qui sert à l'attaque acide du silicate de soude ainsi formé. C'est ce type d'acide qui est usuellement utilisé dans l'industrie chimique pour préparer des silices précipitées. Il est plus avantageux que HCl dans ce cas particulier, car il évite tout risque 20 de formation de chlorures résiduels dans la silice précipitée, qui sont des sources de corrosion potentielles dans certaines applications de cette dernière.

Un procédé de fabrication de silice précipitée selon l'invention peut se dérouler ainsi, de façon schématique :

25      ➔ réaction en four équipé de brûleurs immergés (notamment brûleurs oxy-gas ou oxy-hydrogène), entre un sable de silice de pureté appropriée et du sulfate de sodium, avec une quantité d'eau à ajouter de façon contrôlée en complément de celle générée par la combustion, du silicate de sodium se forme selon la réaction précédemment mentionnée, il est 30 évacué en continu, le SO<sub>3</sub> généré se transforme en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que l'on récupère par exemple au niveau de la cheminée équipée en conséquence,

11

- le silicate de sodium produit avec le module  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  adéquat est ensuite attaqué dans des conditions appropriées (notamment en termes de pH) par l'acide sulfurique récupéré, la silice est ainsi précipitée, et traitée ensuite en vue de lui conférer les propriétés voulues selon les 5 applications envisagées (par exemple en tant que charge pour caoutchouc pour pneumatiques ...),
- au cours de cette réaction, il se forme à nouveau du sulfate de sodium, qui à son tour peut être concentré et recyclé dans le four équipé de brûleurs immersés comme source de sodium.

10 On voit que ce procédé peut fonctionner en continu, en boucle fermée pour ce qui concerne l'acide et la source de sodium. Il se comporte comme un "tamis à silice" sans autre consommation que celle du sable et de l'énergie. On peut récupérer aussi la chaleur des fumées et de condensation de  $\text{SO}_3$  dans un échangeur approprié pour produire 15 par exemple la vapeur nécessaire à la concentration des solutions aqueuses.

20 Ce type de procédé s'applique de façon tout-à-fait similaire si on utilise un autre alcalin que le sodium (ou un autre dérivé qu'un sulfate) ou tout autre élément si tant est que son sulfate est thermiquement instable et susceptible de conduire au même type de réaction.

Une autre application intéressante du procédé concerne le traitement (inertage par vitrification tout particulièrement) de déchets chlorés, tout particulièrement de déchets chlorés et carbonés tels que des polymères chlorés (PVC, ...) la fusion par brûleurs immersés, selon 25 l'invention, peut pyrolyser ces déchets, avec comme produits de combustion ultimes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$  (ou même  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pouvant être, comme on l'a vu précédemment, neutralisé ou valorisé tel quel. On peut noter que ces déchets peuvent aussi alors servir de combustible solide porteur de carbone, ce qui de fait peut permettre de diminuer la 30 quantité de combustible à injecter au niveau des brûleurs. (Il peut s'agir d'autres types de déchets comme les sables de fonderie). La pyrolyse de ces différents déchets est là encore intéressante du point de vue

## 12

économique, car leur coût de traitement par ailleurs nécessaire vient en déduction du coût de production des silicates selon l'invention. Plutôt qu'une pyrolyse véritable de déchets, il peut aussi s'agir de vitrification.

Ci-après quelques détails sur l'inertage de ces déchets organo-chlorés : au sable et au chlorure ou équivalent, on peut donc ajouter des déchets solides ou liquides du type organo-chlorés. On peut aussi ajouter différents additifs, comme la chaux, l'alumine (sous forme d'une argile, matière première peu coûteuse, par exemple), ou d'autres oxydes. On fait ainsi une véritable vitrification, le vitrifiat obtenu étant à 10 même d'enrober et de stabiliser les éventuelles charges minérales contenues dans les déchets en question. Ce vitrifiat peut ensuite être mis en décharge. L'acide produit peut être récupéré dans une tour d'absorption filtrant les fumées et être recyclé. Ce procédé est économiquement très avantageux : d'une part, le principal fondant 15 utilisé est apporté par le sel, et une partie au moins de l'énergie nécessaire à la vitrification est apportée par les déchets eux-mêmes. D'autre part, il offre la possibilité de recycler l'acide formé, HCl notamment. On peut bien sûr combiner plusieurs types de déchets combustibles. Pour cette application, il est préférable de fabriquer un 20 silicate riche en alcalino-terreux, voire uniquement constitué de silicate d'alcalino-terreux : puisqu'il s'agit d'inserter des déchets, et non de fabriquer un verre de haute qualité, il est avantageux d'avoir recours essentiellement à des silicates d'alcalino-terreux, car la matière première apportant ces alcalino-terreux est moins coûteuse que celle 25 apportant des alcalins.

L'invention a également pour objet le dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'invention, qui comporte de préférence un réacteur équipé de brûleur(s) immergé(s) et d'au moins un moyen d'introduction de la silice et/ou des halogénures (ou équivalents du type sulfates ou nitrates) sous le niveau des matières en fusion, notamment sous la forme d'une ou plusieurs enfourneuses à vis sans fin. Il en est de même, de préférence, pour les combustibles solides ou liquides 30

éventuellement utilisés, comme les déchets organo-chlorés précédemment mentionnés. On peut ainsi introduire directement au sein de la masse des produits en cours de fusion/réaction au moins ceux des réactifs de départ susceptibles de se vaporiser avant d'avoir le temps de réagir : on pense ici tout particulièrement au chlorure de sodium NaCl, et on garantit un temps de séjour suffisant aux combustibles liquides ou solides pourachever leur combustion.

De préférence, les parois du réacteur, notamment celles destinées à être en contact avec les différents réactifs/produits de réaction impliqués dans la conversion, sont munies de matériaux réfractaires doublés d'un garnissage de métal. Le métal doit être résistant vis-à-vis de différentes attaques corrosives, notamment ici de celles provoquées par HCl. On privilégie donc le titane, un métal de la même famille, ou un alliage contenant du titane, ou encore du zirconium ou un alliage contenant du zirconium. Avantageusement, on peut prévoir que tous les éléments à l'intérieur du réacteur en débouchant dans ce dernier soient à base de ce type de métal ou protégés superficiellement par un revêtement de ce métal (les enfourneuses, les brûleurs immersés). Il est préférable que les parois du réacteur, et notamment aussi toutes les parties métalliques à l'intérieur de ce dernier soient associés à un système de refroidissement par circulation de fluide, du type boîte à eau. Les parois peuvent également être entièrement métalliques, sans ou avec très peu des réfractaires standards que l'on utilise pour la construction des fours verriers.

Les parois du réacteur définissent par exemple une cavité sensiblement cubique, parallélépipédique ou cylindrique (base carrée, rectangulaire ou ronde). Avantageusement, on peut prévoir plusieurs points d'introduction des réactifs de départ, par exemple répartis de façon régulière dans les parois latérales du réacteur, sous forme notamment d'un certain nombre d'enfourneuses. Cette multiplicité des points d'amenée permet de limiter la quantité de réactifs au niveau de chacun d'entre eux, et d'avoir un mélange plus homogène dans le

réacteur.

Le réacteur selon l'invention peut aussi être équipé de différents moyens de traitement des effluents chlorés, notamment de récupération ou de neutralisation d'effluents du type  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et/ou de 5 moyens de séparation dans les effluents gazeux des particules solides, notamment à base de chlorures métalliques. Ces moyens sont avantageusement disposés dans la (les) cheminées évacuant les fumées hors du réacteur.

Enfin, l'invention a également pour but un procédé d'élaboration 10 de verre contenant de la silice et des oxydes d'alcalins du type  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et/ou des oxydes d'alcalino-terreux du type  $\text{MgO}$  ou  $\text{CaO}$  et/ou des oxydes de terres rares du type  $\text{CeO}_2$ , par fusion de matières vitrifiables où l'apport thermique nécessaire à ladite fusion provient au moins pour partie de brûleurs immersés. Ici, l'invention réside dans le fait que les 15 matières premières porteuses d'alcalins du type Na, K, ou d'alcalino-terreux ou de terres rares du type Ce sont au moins pour partie sous forme d'halogénures, notamment de chlorures, desdits éléments, comme  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CeCl}_4$  ou des sulfates ou nitrates. C'est ici le second aspect majeur de l'invention, où, en quelque sorte, tout se passe comme 20 si on fabriquait le silicate précédemment décrit "in situ", lors du procédé même de fusion des matières vitrifiables pour faire du verre. L'intérêt économique à remplacer tout ou partie, notamment, du carbonate de sodium par du  $\text{NaCl}$  est clair. On retrouve ici les mêmes 25 avantages que ceux mentionnés plus haut, concernant la fabrication de silicate indépendamment de celle du verre, à savoir notamment la moindre teneur en fer du verre, les valorisations possibles des dérivés (halogénés) chlorés produits, la pyrolyse ou vitrification de déchets éventuellement aptes par ailleurs à servir de combustible solide ...

L'invention sera ci-après détaillée à l'aide d'un mode de réalisation 30 illustré par la figure suivante :

figure 1 : une installation schématique pour fabriquer du silicate de sodium selon l'invention.

15

Cette figure n'est pas nécessairement à l'échelle et a été extrêmement simplifiée pour plus de clarté.

Elle représente un réacteur 1 comprenant une sole 2 de forme rectangulaire percée régulièrement de façon à être équipée de rangées 5 de brûleurs 3 qui la traversent et pénètrent dans le réacteur sur une hauteur réduite. Les brûleurs sont de préférence recouverts de titane et refroidis à l'eau. Les parois latérales sont refroidies à l'eau également et comportent un revêtement de réfractaires électrofondus 5 ou sont entièrement métalliques à base de titane. Le niveau 5 des matières en 10 cours de réaction/fusion est tel que les enfourneuses à vis sans fin 6 introduisent les réactifs au niveau des parois latérales sous ce niveau.

La sole comportant les brûleurs peut avoir une épaisseur de réfractaires électrofondus plus importante que les parois latérales. Elle est percée d'un trou de coulée 10 pour extraire le silicate.

15 La voûte 8 peut être une voûte plate suspendue constituée de matériaux réfractaires du type mullite ou zircone-mullite ou AZS (alumine-zircone-silice) ou de tout matériau céramique résistant à HCl et ou NaCl. Elle est conçue de façon à être étanche aux fumées contenant du HCl : une solution non limitative pour garantir cette 20 étanchéité consiste à utiliser une structure céramique en nid d'abeille constituée de pièces hexagonales creuses dans lesquelles on place un isolant. L'étanchéité est alors réalisée entre les pièces à l'extrados, par un mastic basse température résistant à HCl. Elle protège ainsi la structure porteuse métallique. La cheminée 9 est également construite 25 en matériaux résistants à HCl et NaCl (réfractaires en oxydes, carbure de silicium, graphite). Elle est munie d'un système de séparation des particules solides qui sont susceptibles de condenser (chlorures métalliques) et d'une tour à récupération de HCl, qui ne sont pas représentés.

30 Une fois le silicate extrait du réacteur par le trou de coulée 10, il est acheminé vers un granulateur, non représenté, du type de ceux utilisés dans l'industrie verrière ou dans l'industrie du silicate de soude

pour lessive.

Le procédé a pour but de fabriquer un silicate très concentré en sodium, ce que l'on quantifie de manière connue par un rapport en mole de Na<sub>2</sub>O par rapport au total (SiO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>O) aux environ de 50%, en 5 introduisant dans le réacteur par les enfourneuses un mélange de sable (silice) et de NaCl. Ces deux réactifs peuvent être également introduits séparément, et peuvent avoir été éventuellement préchauffés avant introduction dans le réacteur.

De préférence, les brûleurs 3 sont alimentés par de l'oxygène et 10 du gaz naturel ou de l'hydrogène.

La viscosité du mélange en cours de fusion/réaction et la vitesse de réaction élevée obtenue grâce à la technologie des brûleurs immersés permettent d'atteindre des tirées spécifiques élevées, pour donner un ordre de grandeur de par exemple au moins 10 tonnes/jour.

15 En conclusion, le procédé de l'invention ouvre une nouvelle voie de fabrication à coût modéré de silicates, tout particulièrement de silicates de sodium, potassium, cérium (ou encore d'alcalino-terreux). Il rentre également dans le contexte de la présente invention d'utiliser mutadis mutandi le même procédé pour fabriquer non plus des silicates 20 mais des titanates, des zirconates, des aluminaux de ces éléments, (éventuellement mélangés à des silicates).

On substitue ainsi au moins partiellement au silicium un métal, notamment appartenant aux métaux de transition et plus particulièrement de la colonne 4b du tableau périodique comme Ti, Zr 25 ou aux métaux de la colonne 3a du tableau périodique comme Al. L'avantage d'une telle substitution est que le produit obtenu est soluble dans l'eau. L'attaque sélection de ces produits en solution aqueuse, notamment en utilisant l'acide chlorhydrique formé lors de la conversion, conduit à la précipitation de particules non plus de silice, 30 comme mentionné plus haut dans le texte, mais de particules d'oxyde métallique correspondant comme TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, généralement présentant des dimensions nanométriques comme lorsqu'on part de

silice, et qui trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. On peut ainsi les employer en tant que charges dans des polymères, dans les bétons, les incorporer dans des matériaux céramiques ou vitrocéramiques. On peut aussi exploiter leurs propriétés photocatalytiques : sont particulièrement visées les particules de TiO<sub>2</sub> (qui peuvent être incorporées dans des revêtements photocatalytiques à propriétés anti-salissures pour tout matériau architectural, vitrage, etc...).

Pour fabriquer selon l'invention ces titanates, zirconates, aluminates, on transpose directement le procédé décrit plus haut pour obtenir les silicates, en partant d'halogénures du type NaCl et des oxydes métalliques des métaux impliqués (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...).

Alternativement, on peut utiliser comme produit de départ de la conversion porteur du métal directement l'halogénure dudit métal et non plus son oxyde. Il peut notamment s'agir de chlorure comme TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> (on peut également choisir comme produits de départ porteurs du métal un mélange d'oxyde et de chlorure dudit métal). Dans ce cas, la matière porteuse d'alcalins peut être le même halogénure du type NaCl utilisé pour faire du silicate, ce sel pouvant être éventuellement complété ou remplacé par de la soude quand c'est l'alcalin sodium qui est impliqué.

Tout comme pour le cas de la " silice précipitée ", ce prolongement du procédé selon l'invention peut ainsi être vu comme un moyen de modifier, notamment d'abaisser la dimension des particules d'un oxyde métallique, de façon à lui ouvrir d'autres applications dans des matériaux industriels.

Il est à noter que l'invention permet de recycler différents déchets. Il peut s'agir, notamment, de nettoyer/traiter du sable pollué, notamment lors de marées noires : on peut ainsi collecter le sable souillé comme produit de départ pour la silice. Cela présente deux avantages majeurs :

- d'une part, le sable est déjà imprégné du combustible (le fuel, les

composés hydrocarbonés qui le souillent),

► d'autre part, c'est une méthode simple pour débarrasser les côtes et les plages de leur sable pollué, quand tout autre moyen pour nettoyer le sable est trop long ou trop coûteux. La méthode de l'invention permet donc d'éliminer complètement le fuel. Il est avantageux, pour ce type d'application, de fabriquer des silicates d'alcalino-terreux ou majoritairement à base de ces éléments : tout comme pour l'application à l'inertage des déchets organo-chlorés mentionnée plus haut, il est économiquement plus intéressant d'utiliser des matières premières porteuses d'alcalino-terreux que des matières premières porteuses d'alcalins.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de composés à base de silicate(s) d'alcalins tels que Na, K et/ou d'alcalino-terreux tels que Ca, Mg et/ou de terres rares telles que Ce, éventuellement sous forme de silicates mixtes associant au moins deux de ces éléments, par conversion de silice et d'halogénures, notamment de chlorure(s), ou de sulfates ou de nitrates desdits alcalins et/ou desdites terres rares et/ou desdits alcalino-terreux, tels que NaCl, KCl, CeCl<sub>4</sub>, *caractérisé en ce que l'apport thermique nécessaire à la conversion est fourni, au moins pour partie, par un (des) brûleur(s) immergé(s).*

2. Procédé selon la revendication 1, *caractérisé en ce qu'on alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un comburant sous forme d'air, d'air enrichi en oxygène ou d'oxygène.*

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'on alimente le(s) brûleur(s) immergé(s) avec un combustible sous forme de gaz naturel, de fioul ou d'hydrogène et/ou en ce qu'on amène à proximité dudit (desdits) brûleur(s) du combustible sous forme solide ou liquide, notamment contenant des matières carbonées à base de polymères, éventuellement chlorés, ou à base de charbon.*

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) assure au moins pour partie le brassage de la silice et du (des) halogénure(s).*

25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la combustion créée par le(s) brûleur(s) immergé(s) génère au moins pour partie l'eau nécessaire à la conversion.*

30 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la conversion génère également des dérivés halogénés, notamment des dérivés chlorés valorisables comme HCl ou Cl<sub>2</sub>, ou du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

20

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'on traite le(s) silicate(s) formé(s) pour le (les) rendre compatible(s) avec une utilisation en tant que matière(s) première(s) vitrifiable(s) pour four verrier, traitement comportant* 5 *notamment une étape de granulation.*

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé en ce que le(s) silicate(s) formé(s) alimente(nt) à chaud un four verrier.*

9. Dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il comporte au moins* 10 *un réacteur (1) équipé de brûleur(s) immergé(s) (3) et au moins un moyen d'introduction de la silice et/ou du (des) halogénure(s), sulfates ou nitrates et éventuellement les combustibles solides ou liquides sous le niveau des matières en cours de fusion, notamment sous la forme d'enfourneuse(s) (6) à vis sans fin.*

15 10. Dispositif selon la revendication 9, *caractérisé en ce que les parois (2, 4) du réacteur (1) notamment celles destinées à être en contact avec les différents réactifs/produits de réaction impliqués dans la conversion sont munies de matériaux réfractaires par exemple de type électrofondu ou de matériaux réfractaires doublés d'un garnissage*

20 de métal du type titane ou zirconium ou sont à base de ces types de métal, et sont de préférence associées, au moins pour les parois latérales (4), à un système de refroidissement par circulation de fluide du type eau.

11. Dispositif selon la revendication 9 ou la revendication 10, 25 *caractérisé en ce que les parois du réacteur (1) définissent une cavité sensiblement cubique, parallélépipédique ou cylindrique.*

12. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 11, *caractérisé en ce que le réacteur (1) est équipé de moyens de traitement des effluents chlorés, notamment des moyens de récupération de HCl ou Cl<sub>2</sub>* 30 *ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ou de neutralisation de HCl et/ou de moyens de séparation dans les effluents gazeux de particules solides, par exemple à base de chlorure métallique.*

21

13. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour préparer des matières premières vitrifiables pour la fabrication de verre.

14. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou 5 du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour préparer des matières premières, notamment du silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , pour la fabrication de détergents.

15. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour préparer des 10 matières premières, notamment du silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , pour la fabrication de silice précipitée, plus particulièrement à partir de silice et de sulfate de sodium.

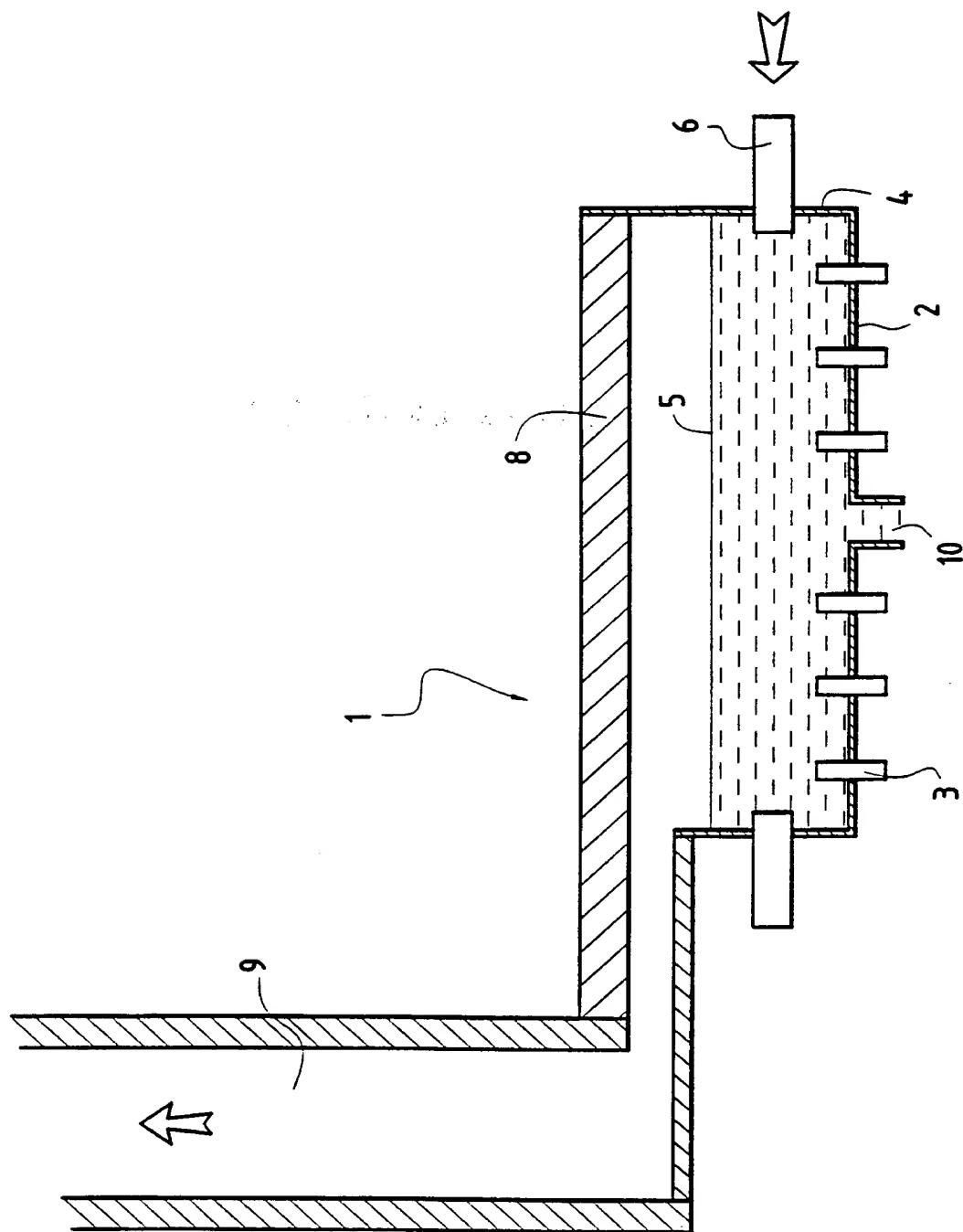
16. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour vitrifier/inérer 15 des déchets du type déchets organo-chlorés, de préférence par conversion de silice et de matière première porteur d'alcalino-terreux au moins.

17. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 ou du dispositif selon l'une des revendications 9 à 12 pour retraiter du 20 sable pollué par du fuel ou autres composés hydrocarbonés, de préférence par la conversion de silice et de matière première porteur d'alcalino-terreux au moins.

18. Procédé d'obtention du verre contenant de la silice et des oxydes d'alcalins du type  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et/ou des oxydes d'alcalino-terreux 25 du type  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et/ou des oxydes de terres rares du type  $\text{CeO}_2$  par fusion de matières vitrifiables où l'apport thermique nécessaire à ladite fusion provient au moins pour partie de brûleur(s) immergé(s), caractérisé en ce que les matières vitrifiables porteuses d'alcalins du type Na, K ou de terres rares du type Ce ou d'alcalino-terreux sont au 30 moins pour partie sous forme d'halogénures, notamment de chlorures, ou sulfates ou nitrates desdits éléments, tels que  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CeCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1/1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00239

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03B5/235 C03B3/00 C03B5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 812 809 A (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 17 December 1997 (1997-12-17) the whole document ----	1-3, 5, 13
X	WO 99 35099 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 15 July 1999 (1999-07-15) the whole document ----	1-5, 9, 13
X	FR 2 774 085 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 30 July 1999 (1999-07-30) the whole document ----	1-5, 13
A	US 3 266 789 A (HENRY) 16 August 1966 (1966-08-16) the whole document -----	1, 10, 11, 13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

19 April 2000

27/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van den Bossche, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

Application No  
PCT/FR 00/00239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 812809	A 17-12-1997	BR	9703522 A		25-05-1999
		CA	2207509 A		11-12-1997
		CN	1169965 A		14-01-1998
		JP	10114529 A		06-05-1998
		US	5922097 A		13-07-1999
WO 9935099	A 15-07-1999	FR	2773555 A		16-07-1999
		FR	2775683 A		10-09-1999
		EP	0966408 A		29-12-1999
		EP	0966406 A		29-12-1999
		FR	2773556 A		16-07-1999
		WO	9935100 A		15-07-1999
FR 2774085	A 30-07-1999	AU	2061699 A		09-08-1999
		EP	0970021 A		12-01-2000
		WO	9937591 A		29-07-1999
US 3266789	A 16-08-1966	CH	377489 A		
		DE	1206553 B		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No  
PCT/FR 00/00239

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03B5/235 C03B3/00 C03B5/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 812 809 A (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 17 décembre 1997 (1997-12-17) 1e document en entier ---	1-3, 5, 13
X	WO 99 35099 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 15 juillet 1999 (1999-07-15) 1e document en entier ---	1-5, 9, 13
X	FR 2 774 085 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 30 juillet 1999 (1999-07-30) 1e document en entier ---	1-5, 13
A	US 3 266 789 A (HENRY) 16 août 1966 (1966-08-16) 1e document en entier ---	1, 10, 11, 13

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van den Bossche, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité au rapport de recherche

International No  
PCT/FR 00/00239

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 812809 A	17-12-1997	BR 9703522 A CA 2207509 A CN 1169965 A JP 10114529 A US 5922097 A	25-05-1999 11-12-1997 14-01-1998 06-05-1998 13-07-1999
WO 9935099 A	15-07-1999	FR 2773555 A FR 2775683 A EP 0966408 A EP 0966406 A FR 2773556 A WO 9935100 A	16-07-1999 10-09-1999 29-12-1999 29-12-1999 16-07-1999 15-07-1999
FR 2774085 A	30-07-1999	AU 2061699 A EP 0970021 A WO 9937591 A	09-08-1999 12-01-2000 29-07-1999
US 3266789 A	16-08-1966	CH 377489 A DE 1206553 B	

Translation of Category of Cited Documents in the attached foreign language Search Report:

- X: particularly relevant if taken alone
  - Y: particularly relevant if combined with another document of the same category
  - A: relevant to at least one claim or as technological background
  - O: non-written disclosure
  - P: intermediate document
  - T: theory or principle underlying the invention
  - E: document entitled to a date prior to the filing date but which was not published until the filing date or a later date
  - D: document cited in the application
  - L: document cited for other reasons
- 
- &: member of the same patent family, corresponding document

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°  
PCT/FR 00/00239

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03B5/235 C03B3/00

C03B5/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 812 809 A (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 17 décembre 1997 (1997-12-17) le document en entier	1-3, 5, 13
X	WO 99 35099 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 15 juillet 1999 (1999-07-15) le document en entier	1-5, 9, 13
X	FR 2 774 085 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 30 juillet 1999 (1999-07-30) le document en entier	1-5, 13
A	US 3 266 789 A (HENRY) 16 août 1966 (1966-08-16) le document en entier	1, 10, 11, 13

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van den Bossche, W

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00239

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 812809 A	17-12-1997	BR 9703522 A CA 2207509 A CN 1169965 A JP 10114529 A US 5922097 A	25-05-1999 11-12-1997 14-01-1998 06-05-1998 13-07-1999
WO 9935099 A	15-07-1999	FR 2773555 A FR 2775683 A EP 0966408 A EP 0966406 A FR 2773556 A WO 9935100 A	16-07-1999 10-09-1999 29-12-1999 29-12-1999 16-07-1999 15-07-1999
FR 2774085 A	30-07-1999	AU 2061699 A EP 0970021 A WO 9937591 A	09-08-1999 12-01-2000 29-07-1999
US 3266789 A	16-08-1966	CH 377489 A DE 1206553 B	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## EXAMINATION REPORT

Application No 2000/02899
------------------------------

### **II. Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or applicability; citations and explanations supporting such statement**

#### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>1-18</u>	YES
	Claims	<u>                </u>	NO
Inventive Step (IS)	Claims	<u>12, 14, 16-17</u>	YES
	Claims	<u>1-11, 13, 15, 18</u>	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims	<u>1-18</u>	YES
	Claims	<u>                </u>	NO

#### 2. Citations and explanation:

The examination report is drawn on the basis of the following documents:

- 1 SR  
 Filed 1-23-08
- D1 EP 0812809 17.12.1997
  - D2 WO 99/35099 15.07.1999
  - D3 FR 2774085 30.07.1999
  - ✓ D4 "Glass Technology", issued by I.M.Kitajgorodsky, Moscow, Gosstroyizdat, 1961, pages 84,94,95,235,307,308,313,325, 335 – new document (copy is enclosed)
  - ✓ D5 M.I.Kozmin et al, "Investigation of Test Furnace Using Combustion of Gas in a Glass Batch and Clarifying in a Thin Layer", "Glass and Ceramics", 1974, No 9, pages 13, 14 - new document (copy is enclosed)
  - ✓ D6 US 4 545 800 (PPG INDUSTRIES, INC.,) Oct.8, 1985 - new document (copy is enclosed)
  - ✓ D7 SU 1659363 (И.И.КУКСИН и др.) – new document (copy is enclosed)

According to experts, the embodiment described in D1 is not the closest analog with a sufficient extent of relevancy. D2 and D3 include features common with those of the applied embodiment. However said documents were published after the date of priority of the claimed invention and may not be therefore included in the prior art.

The analysis of the claimed invention was based on the documents D4 to D7, which exhibited, according to the group experts, the maximum extent of relevancy. With regard to the aforesaid, D4 may be offered as the closest analog of a process of claim 1 from the prior art.

In particular, it follows from D4, page 84, that at the initial stage of melting batch materials a process of silicate conversion occurs, in particular, synthesizing by conversion of silica and salts of alkali and alkaline earth metals (pages 94,95), such as sodium sulfate, sodium chloride, calcium fluoride (pages 313,325).

The process of claim 1 differs in that the heat necessary for such conversion is fed, at least partly, by one or more submerged burners.

So the process with regard to an independent claim 1 and dependent claims 2 to 8 meets the criterion of novelty.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## EXAMINATION REPORT

## Additional sheet

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

However, it is known from D5 (page 13, column 3 and a drawing) that a batch material melting process is conducted in a glass melting furnace furnished with contact burners, i.e. gas burning is effected directly in a melt, as it is described in the claimed process.

So claim 1 lacks an inventive step.

It is also known from D5 that the submerged burners are fed with an oxidizer in the form of air and with a fuel in the form of natural gas. The contact combustion by means of said burners provides for a high degree of stirring of the batch material (page 14, column 3).

Thus, D5 discloses the features of claims 2 to 4, so the process of claims 2 to 4 does not meet the criterion of inventive step.

It is known from D6 (claim 1) that the heat necessary for melting the batch material is fed by submersion burners using preferably hydrogen as a fuel and oxygen as an oxidizer, with water vapors being generated as a combustion product and supplied into the batch materials.

The features of the process of claim 5 are therefore known from D6, so claim 5 does not meet the criterion of inventive step.

It is known from D4, page 84, that a gaseous part of a batch material evaporates during a silica conversion process, so in case halides or sulfates of said alkali metals are fed into batch materials, derivatives such as HCl, Cl<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> are generated as volatile components.

It also follows from D4 that the silica(s) may be used as vitrifying materials for a glass melting furnace and fed into a melting zone in hot state, since a silica conversion process and a vitrifying process are supposed to be conducted in the same reactor.

So the process of claims 6 to 8 also lacks an inventive steps.

It is known from D5 a glass melting apparatus comprising a reactor (vessel) equipped with submerged burners, means for feeding components necessary for obtaining a glass batch. According to D4 (see pages 307, 308, 313, 325), silica, halides, sulfates or nitrates, as well as combustibles such as coke (see page 335) may be used as such components.

The apparatus of claim 9 differs from that known from D5 in that glass batch components are introduced at the level below the level of the materials undergoing melting process. So claim 9 and dependent claims 10 to 12 meet the criterion of novelty.

However, it is known from D7 that a chamber for producing a silica melt is equipped with a feed-screw batch charger adjoining a sole part of the reactor. A jet of gas ("flame") comes from a burner directly to a batch charge so that the batch charge surface is immediately fused.

So, a molten layer is permanently available on the supplied batch material, as it is the case with the claimed embodiment, to prevent glass batch components from being drawn away (see columns 3, 4 of Description, D7), i.e., D7 discloses the feature of the apparatus of claim 9. So claim 9 does not meet the criterion of inventive step.

It is known from D5 (page 14, column 2) that the walls of the glass melting furnace are provided with refractory materials of electrocast type (Bakor-45), and D4 (page 235) discloses a molten pool (reactor) of approximately cubic or parallelepiped shape.

The features of apparatuses of dependent claims 10, 11 are therefore known from D5 and D4, so the apparatus of claims 10 and 11 lacks the criterion of inventive step.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## EXAMINATION REPORT

Application No

2000/02899

### Additional sheet

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

The apparatus of claim 12 meets the criteria of novelty and inventive step since the aforesaid documents do not contain information on the utilization of volatile gases.

Claim 13 meets the criterion of novelty but lacks the criterion of inventive step since it comprises all the features of a process of claim 1 or of an apparatus of claim 9.

It is known that an apparatus disclosed in D5 is used for manufacture of sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). The features disclosing the composition of the batch materials are known from D4, so claim 15 does not also meet the criterion of inventive step.

Utilization of the method and apparatus of claims 14,16,17 is not known from the prior art, so the inventions of claims 14,16,17 meet the criteria of novelty and inventive step.

The process of obtaining glass of claim 18 is disclosed by the features of aforesaid claim 1, so claim 18 meets the criterion of novelty, but does not meet the criterion of inventive step.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**